

## AC drive scheme for organic LED

Patent Number: EP0704912, B1

Publication date: 1996-04-03

Inventor(s): VAN SLYKE STEVEN ARLAND (US); TANG CHING WAN (US)

Applicant(s):: EASTMAN KODAK CO (US)

Requested Patent: JP8180972

Application Number: EP19950202452 19950909

Priority Number(s): US19940311619 19940923

IPC Classification: H01L33/00 ; H05B33/14

EC Classification: H01L51/20D, H05B33/12, H05B33/14

Equivalents: DE69517642D, DE69517642T, US5552678

### Abstract

An electroluminescent device is disclosed comprising in sequence, an anode, an organic hole injecting and transporting zone, an organic electron injecting and transporting zone, and a cathode. An AC drive scheme for the electroluminescent device is disclosed which provides the device with a longer operational life.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2002 EPO. All rts. reserv.

12943826

Basic Patent (No,Kind,Date): EP 704912 A1 19960403 <No. of Patents: 006>

AC DRIVE SCHEME FOR ORGANIC LED (English; French; German)

Patent Assignee: EASTMAN KODAK CO (US)

Author (Inventor): TANG CHING WAN (US); VAN SLYKE STEVEN ARLAND (US)

Designated States : (National) DE; FR; GB

IPC: \*H01L-033/00; H05B-033/14

Derwent WPI Acc No: \*G 96-173340; G 96-173340

Language of Document: English

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
DE 69517642	C0	20000803	DE 69517642	A	19950909
DE 69517642	T2	20010222	DE 69517642	A	19950909
EP 704912	A1	19960403	EP 95202452	A	19950909 (BASIC)
EP 704912	B1	20000628	EP 95202452	A	19950909
JP 8180972	A2	19960712	JP 95243110	A	19950921
<b>US 5552678</b>	A	19960903	US 311619	A	19940923

Priority Data (No,Kind,Date):

US 311619 A 19940923

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-180972

(43)公開日 平成8年(1996)7月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 05 B 33/08

H 01 L 33/00

A

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全10頁)

(21)出願番号 特願平7-243110

(22)出願日 平成7年(1995)9月21日

(31)優先権主張番号 311619

(32)優先日 1994年9月23日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国、ニューヨーク14650、ロ  
チェスター、ステイト ストリート343

(72)発明者 チン ワン タン

アメリカ合衆国 ニューヨーク 14625  
ロチェスター パークレーン 176

(72)発明者 スティーヴン アーランド ヴァン スラ  
イク

アメリカ合衆国 ニューヨーク 14625  
ロチェスター コリングスワース・ドライ  
ヴ 39

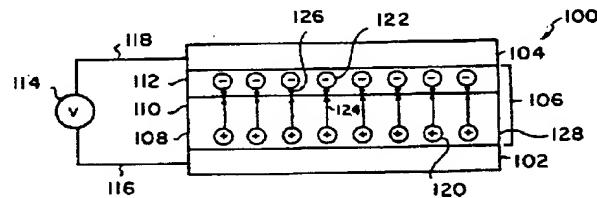
(74)代理人 弁理士 伊東 忠彦 (外1名)

(54)【発明の名称】 有機LED用のAC駆動デバイス

(57)【要約】

【課題】 有機光放射デバイス用の改善された交流電源配置を提供する。

【解決手段】 陽極と、有機ホール注入及び移動帯と、有機電子注入及び移動帯と陰極とからなるエレクトロルミネセンスデバイスが開示される。デバイスにより長い動作寿命を提供するエレクトロルミネセンスデバイスに対するAC駆動方式が開示される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極と陰極と該陽極及び陰極間に配置された光放出構造とを有する有機発光デバイス(ELD)において、

(a) 有機ホール移動層と；

(b) 有機ルミネセンス層と；

(c) 光を生ずるためにELDをバイアスする順部分と実質的に光を生じない逆部分とを有する陽極と陰極とに亘って交流電圧を印加する手段とからなり、該電圧は各AC電圧周期の最大順電圧が最大逆電圧より小さいか又は等しいように選択された有機発光デバイス。

【請求項2】 順部分の時間( $t_f$ )は逆部分の時間( $t_r$ )より長い請求項1記載のデバイス。

【請求項3】  $t_r$ は少なくとも $0.001 \times t_f$ である請求項2記載のデバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はエレクトロルミネンスデバイスに関する。より詳細には本発明は導電性有機層から光を放射するデバイスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 有機エレクトロルミネンスデバイスが約20年の間知られてきた一方でそれらの性能の限界は多くの望ましい応用の障害となって現れてきた(簡潔のためにエレクトロルミネンスの一般的な頭文字であるELでしばしば置き換えられる)。

【0003】 初期の有機ELデバイスの代表はGurnee等による1965年3月9日発行のアメリカ特許第3172862号; Gurnee等による1965年4月9日発行のアメリカ特許第3173050号; Dresnerによる1969年のRCA Review, Vol. 30, pp. 322-334の「Double Injection Electroluminescence in Anthracene」; Dresnerによる1973年1月9日発行のアメリカ特許第3710167号である。有機放射材料は複合有機ホスト材料と濃縮されたベンゼン環を有する複合有機賦活剤とから形成される。ナフタレン、アントラセン、フェナスレン、ピレン、ベンゾピレン、クリセン(chrysene)、ピセン(picene)、カルバゾール、フルオレン、ビフェニール、テルフェイル(terphenoil)、クオルテルフェニル、酸化トリフェニレン、ジハロビフェニール、トランヌースチルベン、1,4-ジフェニルブタジエンが有機ホスト材料の例として提供してきた。アントラセン、テトラセン、ペンタセンが賦活剤の例として挙げられてきた。有機放射材料は $1 \mu\text{m}$ 以上の厚さを有する単層として現れた。

【0004】 有機ELデバイス構成の技術での最も最近の発見は一方がホールを注入し、移動するために特に選択され、他方は電子を注入し、移動するために特に選択

され、デバイスの有機ルミネンス帯としてまた動作する陽極と陰極に分離した極度に薄い2つの層(結合された厚さで $< 1.0 \mu\text{m}$ )からなる有機ルミネンス媒体で構成されるELデバイスから結果として得られた。極度に薄い有機ルミネンス媒体は電気的バイアスの所定のレベルに対する最大電流密度を許容する減少された抵抗を提供する。光放射は有機ルミネンス媒体を通過する電流密度に直接関係する故に増加された電荷注入及び移動効率に結合された薄層は許容しうる光放射レベル(例えば環境光内で視覚的に検出されうる輝度レベル)を電界効果トランジスタのような集積回路デバイスで代替可能な範囲の低い印加電圧で達成されるようになる。

【0005】 例えばTangによるアメリカ特許第4356429号にポルフィリン化合物を含むホール注入及び移動層とデバイスのルミネンス帯としてまた動作する電子注入及び移動層とからなる有機ルミネンス媒体から形成されるELデバイスが開示されている。例1ではELデバイスは導電性ガラス透明陽極と1000オングストロームのホールを注入し、移動する銅フサロシアニン層と1000オングストロームの電子を注入し、移動し、またデバイスのルミネンス帯として動作するポリ(スチレン)内のテトラフェニルブタジエンの層と銀の陰極とで形成されることが開示されている。ELデバイスは30から40mA/cm<sup>2</sup>範囲での平均電流密度で20ボルトでバイアスされたときに青い光を放射した。デバイスの輝度は5cd/m<sup>2</sup>であった。

【0006】 このような有機ELデバイスでの更なる改善はVan Slyke等によるアメリカ国特許第4539507号により開示される。Van Slyke等はホール注入及び移動Tangのポルフィリン化合物を芳香第三アミン層に置き換えることにより光り励起での劇的な改善が実現された。例1を参照するに透明導電性ガラス陽極上で真空蒸着された連続した750オングストロームのホール注入及び移動1,1-ビス(4-ジp-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン及び電子注入及び移動4,4'-ビス(5,7-ジ-*t*-ペンテイル-2-ベンゾオキサゾイル)ースチベン層があり、後者はまたデバイスのルミネンス帯を供する。インジウムは陰極として用いられた。ELデバイスは青緑の光(520nmピーク)を放射した。最大輝度は印加電圧が22ボルトの時に約140mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で340cd/m<sup>2</sup>が達成された。20ボルトで駆動されたときに最大パワー変換効率は約10<sup>-3</sup>ワット/ワットであり、最大EL量子効率は約 $1.2 \times 10^{-2}$ 光子/電子であった。一方でTangの例1がELデバイスが20ボルトで駆動されたときに輝度は5cd/m<sup>2</sup>のみであるのに対してVan Slyke等の例1ではELデバイスが22ボルトで駆動されたときに輝度は340cd/m<sup>2</sup>であることに特に注目すべきである。

【0007】 有機ELデバイスは種々の陰極材料により

構成されてきた。早期の実験ではアルカリ金属が用いられた。何故ならばそれらは最低の仕事関数の金属であるからである。従来技術により教示される他の陰極材料はより高い仕事関数 (4 eV 以上) の金属であり、これらの金属の組み合わせも含み、例えば真鍮、導電性金属酸化物 (例えば酸化錫)、単一の低仕事関数 (< 4 eV) 金属のようなものである。上記の Gurnee 等及び Gurnee はクロム、真鍮、銅、導電性ガラスで形成された電極を開示した。Dresner のアメリカ国特許第 3710167 号は厚さ 10 オングストローム以下のアルミニウム又は酸化シリコンに対応する層を有するアルミニウム又は縮退した。

【0008】

【外 1】

N<sup>+</sup>

【0009】シリコンからなる。Tang の上記の文献はインジウム、銀、錫、アルミニウムのような低い仕事関数を有する単一の金属から形成される有用な陰極を教示する一方で、上記の Van Slyke 等による文献には例えばインジウム、銀、錫、鉛、マグネシウム、マンガン、アルミニウムなどの種々の単一の金属を開示する。

【0010】Tang 等のアメリカ国特許第 4885211 号は少なくとも一つが 4 eV 以下の仕事関数を有するアルカリ金属以外の複数の金属から形成される陰極からなる E-L デバイスを開示する。Van Slyke 等によるアメリカ特許第 4720432 号は改善された多層有機媒体を用いたエレクトロルミネセンスデバイスが開示されている。この特許には上記のようにエレクトロルミネンス又は E-L デバイスは直流電源又は交流 (AC) 電源又はどのような断続電源によっても駆動される。この E-L デバイスは基本的に順バイアス電圧でのみ電流を流すことを許容するダイオード整流器である。この電流はエレクトロルミネンスを発生するために有機媒体を励起する。逆バイアスでは電流はダイオードに入来するのを阻止され、従って光放射は生じない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は有機光放射デバイス用の改善された交流電源配置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】この目的は

(a) 有機ホール移動層と；

(b) 有機ルミネンス層と；

(c) 光を生ずるために LED をバイアスする順部分と実質的に光を生じない逆部分とを有する陽極と陰極とに亘って交流電圧を印加する手段とからなり、該電圧は各 AC 電圧周期の最大順電圧が最大逆電圧より小さいか又は等しいように選択される陽極と陰極と該陽極及び陰極間に配置された光放出構造とを有する有機光放射デバイ

ス (LED) により達成される。有機 E-L デバイスでの現在の性能向上は広範囲に用いられるための潜在能力を示唆しており、最も実際的な応用は制限された電圧入力又は延長された期間にわたる光出力変動を要求する。上記 Van Slyke 等により用いられた芳香族第三アミン層は有機 E-L デバイス内での非常に魅力的な初期光出力を得られた一方でこれらの層を含むデバイスの制限された安定性は広範囲の使用をなお抑止する。デバイスの劣化は一定の電圧が印加されたときにより低い電流密度を徐々に得る結果となる。次により低い電流密度は光出力のより低いレベルを生ずる。一定の印加電圧では実際の E-L デバイスは光放射レベルが例えば環境光内で既に視覚的に検出されうる放射レベルである許容レベル以下に落ちたときに終端 (terminates) を用いる。印加電圧が光放射レベルを一定に保つために徐々に増加される場合には E-L デバイスを横切る電界は対応して増加される。実際に E-L デバイス駆動回路により容易には供給されない又は電極を分離する層の絶縁破壊強度を越える得られた傾斜 (電圧/cm) を発生する電圧レベルが必要となる。

【0013】E-L デバイスの安定性及び持続的な動作性能は特に設計された交流電源 (AC) で駆動することにより著しく改善される。この AC 駆動は DC モードで動作されるデバイス内で遭遇する破局的な誤動作周波数を除去することにより有機 E-L デバイスの有用な寿命と信頼性を大きく延長しうる。AC 駆動により E-L デバイスのインピーダンスは動作においてほとんど変動を示さない。斯くして一定の AC の下で E-L デバイスを通過して流れる電流は時間に対して顕著に変化しない。結果として作動中に有機フィルムの絶縁破壊により破局的誤動作を引き起こす E-L デバイスへの駆動電圧を徐々に増加する必要はない。

【0014】加えて AC 駆動は有機 E-L デバイス内にしばしば見られる配置又は点欠陥による短絡路を決定的に除去する。これら欠陥は陽極と陰極との間の半導体路を形成する。動作においてこれらの路はさもなければ有機 E-L フィルムを通過して流れ、エレクトロルミネンスを発生する電流をシャントする。これらの寄生電流導電路は AC 駆動の適用により容易に除去されることが見いだされ、より高いルミネンス効率と動作安定性をもたらす。

【0015】有機 E-L デバイスを動作する上でいかなる AC 駆動方式でも DC 駆動方式より良い一方で非対称 AC のある形は動作寿命を維持するのに最良の性能を与える。非対称方式は AC 周期の逆電圧部分が AC 周期の順部分より小さくない AC 電圧周期からなる。AC 周期の逆部分により順部分に対する陽極上の電圧は陽極上の電圧より正であり、逆もまた真であることを意味する。

【0016】更にまた逆部分の持続時間 (tr) は AC 周期の順部分の持続時間 (tf) よりも顕著に短くでき

ることが見いだされる。この割り当てられた時間の非対称性はE-Lデバイスを動作する上で利点である。何故ならばそれはAC周期の順部分のみで生成されるエレクトロルミネセンスの発生に対してより多くの時間を提供するからである。

## 【0017】

【発明の実施の形態】図と組み合わせて以下の詳細な説明を参照することにより、本発明のこれらのそして他の利点はよりよく理解されよう。本発明によるエレクトロルミネセンス又はE-Lデバイス100は図1に概略が示される。陽極102は図示された3つの重ね合わされた層からなる有機ルミネセンス媒体106により陰極104から分離される。陽極上に配置された層108は有機ルミネセンス媒体のホール注入帯を形成する。ホール注入層上に配置された層110は有機ルミネセンス媒体のホール移動帯を形成する。ホール移動層と陰極との間に介入される層112は有機ルミネセンス媒体の電子注入及び移動帯を形成する。陽極及び陰極はそれぞれ導電体116、118により外部AC電源114に接続される。電源は図4の波形を形成する。どのような所望のスイッチング回路も含む従来技術のAC電源は陰極に関して陽極を正にバイアスすることが可能であるように用いられ得る。陽極又は陰極のどちらかは接地電位であり得る。電極の逆バイアスは可動電荷移動の方向を逆転し、ルミネセンス媒体から可動電荷担体を奪い、光放射を終了する。

【0018】E-Lデバイスは陽極が陰極より高い電位であるときに順バイアスされたダイオードとして見ることができる。これらの条件下ではホール（正の電荷担体）の注入は120で示されるようにより低い有機層内で生じる一方で電子は122で示されるようにルミネセンス媒体内より高い有機層内に注入される。注入されたホール及び電子はそれぞれ矢印124、126により示されるように反対に帶電された電極に向かって移動する。これはホール-電子再結合を生じる。移動する電子がホールを満たすようにその導電性電位から原子価バンドへ落下するときにエネルギーは光として放出される。この故に有機ルミネセンス媒体は電極間で各電極から運ばれる可動電荷を受けるルミネセンス帯を形成する。交互の構成の選択に依存して放出された光は陽極を介して、陰極を介して、又はそれらのどのような組み合わせを介して電極を分離する有機ルミネセンス媒体の1以上の端128を介して有機ルミネセンス材料から放射されうる。

【0019】有機ルミネセンス媒体は非常に薄いのでそれは通常2つの電極の1つを介して光を放射することが好ましい。これは有機ルミネセンス媒体又は別の半透明又は透明媒体上の又は別の半透明又は透明支持体上の半透明又は透明コーティングとして電極を形成することにより達成される。コーティングの厚さは光透過（又は減

衰）と電気導電性（又は抵抗）とのバランスにより決められる。光透過金属電極を形成する実際的なバランスは典型的には導電性コーティングの厚さの範囲が50から250オングストローム内である。電極が光を透過するよう意図されず、又は透明な導電性酸化物のような透明の材料で形成されている場合には製造で便利であることが見いだされたどのような大きな厚さも用いられ得る。

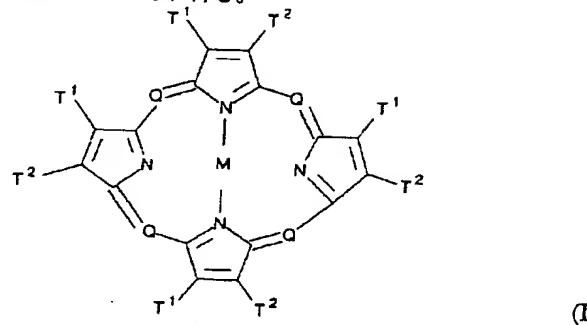
【0020】図2に示される有機E-Lデバイス200は本発明の好ましい実施例の一つである。有機E-Lデバイスの歴史的な開発の故にそれは習慣的に透明の陽極を用いている。これはその上に陽極204を形成するため導電性の光透過性の比較的高い仕事関数の金属又は金属酸化物層を堆積された透明な絶縁支持体202を設けることにより達成される。有機ルミネセンス媒体206と、それ故にその層208、210、212は媒体106とそれの層108、110、112にそれぞれ対応し、更なる説明は不用である。以下に説明する材料の好ましい選択で有機ルミネセンス媒体を形成すると層212はルミネセンスがその中で発生する帯である。陰極214は有機ルミネセンス媒体の上層に堆積により容易に形成される。

【0021】図3に示されている有機E-Lデバイス300は本発明の他の好ましい実施例である。有機E-Lデバイス開発の歴史的な型と逆にデバイス300からの光放射は光透過（即ち透明又は実質的に透明）陰極314を介する。デバイス300の陰極はデバイス200と同様に形成されうる一方でデバイス300で示される好ましい形で陽極と陰極の両方を介してそれにより許容される光放射は比較的高い仕事関数の金属基板のような陽極302を形成する不透明な電荷導電性要素を用いる。有機ルミネセンス媒体306と、それ故にその層308、310、312は媒体106とそれの層108、110、112にそれぞれ対応し、更なる説明は不用である。デバイス200と300との間の顕著な差は後者が有機E-Lデバイス内で習慣的に含まれる不透明な陰極の位置で薄い光透過性（即ち透明又は実質的に透明）陽極を用い、通常用いられる透過性陽極の代わりにほとんどの場合に不透明な陽極が用いられていることである。

【0022】有機E-Lデバイス200と300と一緒に見ると本発明は正又は負の不透明基板のいずれか上にデバイスを設ける選択を提供するということが明らかである。本発明のE-Lデバイスの有機ルミネセンス媒体は3つの別の有機層を最低限含み、少なくとも一つの層はデバイスの電子注入及び移動帯を形成し、少なくとも二つの層はデバイスのホール注入及び移動帯を形成し、後者の1層はホール注入層を提供し、残りの層はホール移動帯を提供する。

【0023】ポルフィリン化合物を含む層は有機E-Lデバイスのホール注入帯を形成する。ポルフィリン化合物はポルフィリンそれ自体を含むポルフィリン構造から得

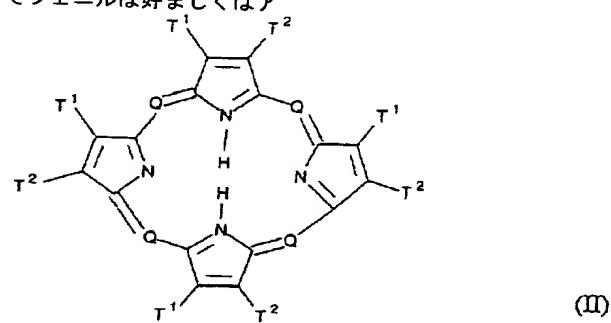
られた、又はを含む天然又は合成のどのような化合物でもあり得る。ポルフィリン化合物のどれもがA d l e rのアメリカ国特許第3935031号又はT a n gのアメリカ国特許第4356429号により開示され、ここに参考として引用されたこれらの開示は用いられ得る。



【0026】ここでQは $-N=$ 又は $-C(R)=$ ；Mは金属、金属酸化物又は金属ハロゲン化物；Rは水素、アルキル、アラルキル(aralkyl)、アリル、又はアルカリル；T1及びT2は水素又は不飽和化6員環を共に完成するものを表し、これはアルキル又はハロゲンのような代替物を含みうる。好ましくは6員環は炭素、硫黄、窒素環原子で形成される。好ましくはアルキル部分は1から6の炭素原子を含み、一方でフェニルは好ましくはア

【0024】好ましいポルフィリン化合物は以下のよう  
な構造式である(1)；

【0025】  
【化1】



【0029】有用なポルフィリン化合物のより好ましい例は金属遊離フタロシアニン及び金属含有フタロシアニンである。一般的なポルフィリン化合物及び特にフタロシアニンはどのような金属も含みうる一方で金属は好ましくは2以上の正の原子価を有する。好ましい金属の例はコバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケル、及び特に銅、鉛、プラチナである。

【0030】有用なポルフィリン化合物の例は以下の通りである：

PC-1: プロフィン(prophine)  
PC-2: 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリン銅(II)  
PC-3: 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリン亜鉛(II)  
PC-4: 5, 10, 15, 20-テトラキス

リル部分である。

【0027】代替的な好ましい形ではポルフィリン化合物は構造式(I)のようなものと2つの水素の代わりに金属原子が置換することにより異なり、式(II)により示される：

【0028】  
【化2】

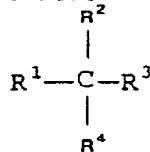
(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィリン

PC-5: シリコンフタロシアニン酸化物  
PC-6: アルミニウムフタロシアニン塩化物  
PC-7: フタロシアニン(金属遊離)  
PC-8: 銅テトラメチルフタロシアニン  
PC-10: 銅フタロシアニン  
PC-11: クロムフタロシアニンフッ化物  
PC-12: 亜鉛フタロシアニン  
PC-13: 鉛フタロシアニン  
PC-14: チタンフタロシアニン酸化物  
PC-15: マグネシウムフタロシアニン  
PC-16: 銅オクタメチルフタロシアニン

有機ELデバイスのホール移動層は少なくとも一つのホール移動芳香族第三アミンを含み、ここで後者は炭素原

子にのみ結合され、それらの少なくとも一つは芳香族環のメンバーである少なくとも1つの3価の窒素原子を含む化合物であると理解される。一つの形では芳香族第三アミンはモナリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、又は重合したアリルアミンのようなアリルアミンであり得る。モノマーのトリアリルアミンの例はK.I.upfe等のアメリカ国特許第3180730号に示されている。ビニル又はビニルラジカルで置換された及び/又は少なくとも一つの活性水素含有群を含む他の適切なトリアリルアミンはBrantley等によるアメリカ国特許第3567450号及び第3658520号に開示されている。

【0031】好ましい芳香族第三アミンのクラスは少なくとも二つの芳香族第三アミン部分を含むそれらである。そのような化合物は構造式(I II)により表され



(IV)

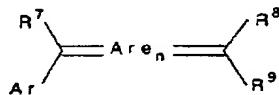
【0035】ここでR1及びR2はそれぞれ独立に水素原子、アリル群、又はアルキル群を表し、又はR1及びR2は共にシクロアルキル群と、それぞれが独立に構造式(V)により示されるようなジアリルで置換されたアミノ群で置換されるアリル群を表すR3及びR4を完成する原子を表す：

【0036】

【化5】



(V)



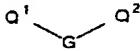
(VI)

【0039】ここでAr<sub>n</sub>はアリレン群であり、nは1から4の整数であり、Ar、R7、R8、R9は独立して選択されたアリル群である。上記構造式(I II)、(IV)、(V)の種々のアルキル、アルキレン、アリル、アリレン部分は今度はそれぞれ置換されうる。典型的な置換はアルキル群、アルクオキシ群、アリル群、アリルオキシ群、及びフッ素、塩素、臭素のようなハロゲンを含む。種々のアルキル及びアルキレン部分は典型的

るそれらを含む。

【0032】

【化3】



(III)

【0033】ここでQ1及びQ2は独立に芳香族第三アミン部分であり、Gは炭素対炭素の結合のアリレン、シクロアルキレン、又はアルキレン群のような連結群である。構造式(III)を満足し、2つのトリアリルアミンを含むトリアリルアミンの特に好ましいクラスは構造式(IV)をみたすものである：

【0034】

【化4】

(IV)

【0037】ここでR5R6は独立して選択されたアリル群である。他の好ましい芳香族第三アミンの好ましいクラスはテトラアリルジアミンである。好ましいテトラアリルジアミンはアリレン群を介して連結された式(V)により示されるような2つのジアリルアミノ群を含む。好ましいテトラアリルジアミンは式(VI)により示されるようなものを含む。

【0038】

【化6】

には約1から6の炭素原子を含む。シクロアルキル部分は3から約10の炭素原子を含みうるが、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル環状構造のような典型的には5、6、又は7の環状炭素原子を含みうる。アリル及びアリレン部分は好ましくはフェニル及びフェニレン部分である。

【0040】有機エレクトロルミネセンス媒体のホール移動層全体が単一の芳香族第三アミンで形成されうる一

方で安定性の増加は芳香族第三アミンの組み合わせを用いることにより実現されることは本発明の更なる認識である。特に以下に例として示すように例えば式(VI)により示されたようにテトラアリルアミンと組み合わせた式(VI)を満足するトリアリルアミンのようなトリアリルアミンを用いることが好ましい。トリアリルアミンはテトラアリルジアミンと組み合わせて用いられたときに後者はトリアリルアミンと電子注入及び移動層との間に挿入される層として配置される。

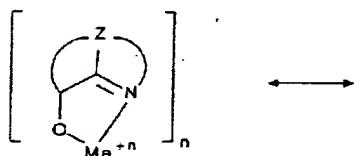
【0041】有用な芳香族第三アミンの代表はBerkick等によるアメリカ国特許第4175960号及びVan Slyke等によるアメリカ国特許第4539507号に開示され、ここに参考として引用する。加えてBerkick等は有用なホール移動化合物としてN置換カルバゾルを開示し、これは上記に開示されたジアリル、及びトリアリルアミンの環状架橋変形例として見られ得る。

【0042】有用な芳香族第三アミンの例は以下のようである：

ATA-1: 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン

ATA-2: 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン

ATA-3: 4, 4-ビス(ジフェニルアミノ)



【0044】ここでMeは金属を表し；nは1から3の整数であり、Zは各出現に独立に少なくとも2つの融合した芳香族環を有する核を完成する原子を表す。

【0045】上記から金属は一価、二価、三価金属であり得ることは明白である。金属は例えりチウム、ナトリウム又はカリウムのようなアルカリ金属、マグネシウム、又は、カルシウムのようなアルカリ土類金属、又は硼素、又はアルミニウムのような土類金属であり得る。一般に有用なキレート金属として知られているどのような一価、二価、又は三価の金属も用いられ得る。

【0046】Zはそのうちの少なくとも一つがアゾール又はアジンである少なくとも二つの融合された芳香族環を含む異種環状核を完成する。脂肪族及び芳香族環の両方を含む付加的な環は必要ならば2つの所望の環に融合されうる。機能上の改善なしに分子のバルクを付加することを回避するために環状原子の数は好ましくは18以下に維持される。

【0047】有用なキレートされたオキシノイド化合物は以下のようである：

クワドリフェニルATA-4: 4, 4-ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメチレン

ATA-5: N, N, N-トリ(p-トリル)アミン

ATA-6: 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-(4-(ジ-p-トリルアミノ)-1-スチリル)スチルベン

ATA-7: N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4-4'-ジアミノビフェニル

ATA-8: N, N, N', N'-テトラフェニル-4-4'-ジアミノビフェニル

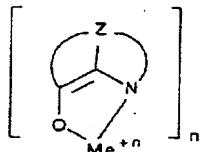
ATA-9: N-フェニルカルバゾル

ATA-10: ポリ(N-ビニルカルバゾル)

本発明の有機ELの電子注入及び移動層を形成するのに用いられる好ましい薄膜形成材料はオキシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロオキシキノリンとまた称される)それ自体のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物である。そのような化合物は両方の高レベルの性能を示し、既に薄膜の形で製造されている。企画されているオキシノイド化合物の例はこれらの満足する構造式である(VII)。

【0043】

【化7】



(VII)

CO-1: アルミニウムトリスオキシン [a. k. a. ビス(8-キノリノール)アルミニウム]

CO-2: マグネシウムビスオキシン [a. k. a. ビス(8-キノリノール)マグネシウム]

CO-3: ビス[ベンゾ(f)-8-キノリノール]亜鉛

CO-4: ビス(2-メチル-8-キノリノレート)アルミニウム

CO-5: インジウムトリスオキシン [a. k. a. トリス(8-キノリノール)インジウム]

CO-6: アルミニウムトリス(5-メチルオキシン) [a. k. a. トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム]

CO-7: リチウムオキシン [a. k. a. 8-キノリノールリチウム] CO-8: ガリウムトリス(5クロロオキシン) [a. k. a. トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム]

CO-9: カルシウムビス(5クロロオキシン) [a. k. a. トリス(5-クロロ-8-キノリノ

ール) カルシウム】

CO-10: ポリ [亜鉛 (II) ビス (8-ハイドロオキシー-5-キノリニル) メテン]

CO-11: ジリチウムエピンドリジオン (epin dolidione)

本発明の有機ELデバイスでは有機ルミネセンス媒体の全体の厚さを  $1\text{ }\mu\text{m}$  ( $10000$  オングストローム) 以下に制限することにより電極を横切る比較的低い電圧を用いる一方で有効な光放射と両立する電流密度を維持することが可能である。 $1\text{ }\mu\text{m}$  以下の厚さで  $20$  ボルトの印加された電圧は  $2 \times 10^5$  ボルト/ $\text{cm}$  より大きな電界を生じ、これは効果的な光放射と両立できる。印加された電圧の更なる減少及び/又は電界及び故に電流密度の減少を許容する有機ルミネセンス媒体の厚さ内での強度減少のオーダー ( $0.1\text{ }\mu\text{m}$  又は  $100$  オングストローム) は、デバイス構造の許容範囲内に充分収まる。

【0048】有機ルミネセンス媒体のなす一つの機能は ELデバイスの電気的バイアス上の電極の短絡を防ぐための絶縁障壁を供することである。有機ルミネセンス媒体を介して延在する一のピンホールのみでさえも短絡を生じさせる。例えばアントラセンのような単一の高度に結晶化したルミネセンス材料を用いる従来技術のELと違って本発明のELデバイスは短絡なしに非常に小さな全体の有機ルミネセンス媒体の厚さで製造を可能にする。理由の一つは 3 つの重畠された層の存在は配列された層内のピンホールが電極間に連続的な導電路を供する機会を大幅に減少する。これはそれ自体有機ルミネセンス媒体の層の 1 又は 2 までもがコーティング上に形成されたフィルムに理想的に適合する材料で形成されることを許容する一方で受け入れ可能なELデバイス性能及び信頼性をなお達成する。

【0049】有機ルミネセンス媒体を形成するために好ましい材料はそれぞれ薄いフィルムの形で製造可能であり、一それは  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  又は  $5000$  オングストローム以下の厚さを有する連続的な層として製造されうる。有機ルミネセンス媒体の層の一以上が溶媒コートされたときに重合されたバインダーを形成するフィルムはピンホールのような構造的欠陥のない連続的な層を確実にするために活性材料と共に堆積されうる。用いられた場合にはバインダーは無論それ自体好ましくは約  $2 \times 10^6$  ボルト/ $\text{cm}$  以上の高い絶縁強度を示さねばならない。適切なポリマーが知られた溶媒キャスト付加及び濃縮ポリマーの広範囲のものから選択されうる。適切な濃縮ポリマーの例はポリエチル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホンである。活性材料の不必要的希釈を回避するためにバインダーは好ましくは層を形成する材料の全重量に基づいて 50 重量パーセント以下に制限される。

【0050】有機ルミネセンス媒体を形成する好ましい活性材料は各フィルム形成材料であり、真空蒸着が可能

である。極度に薄い欠陥のない連続な層は真空蒸着により形成される。特に  $50$  オングストローム程度の薄さのそれぞれの層は満足なELデバイス性能をなお実現する一方で実現されうる。ホール注入層として真空蒸着されたポルフィリン化合物を用い、ホール移動層として芳香族第三アミン (これは今度はトリアリルアミン層及びテトラアリルジアミン層からなることが可能である) で形成されたフィルムを用い、電子注入及び移動層としてキレートされたオキシノイド化合物を用いる場合には約  $50$  から  $5000$  オングストロームの範囲のそれぞれの層の厚さが計画され、 $100$  から  $2000$  オングストロームの範囲の厚さの層が好ましい。

【0051】有機ELデバイスの陽極及び陰極はそれぞれどのような便利な従来技術の形でもとりうる。それが有機ELデバイスから陽極を介して光を透過するよう意図されるところでこれは例えば透明又は実質的に透明なガラス板又はプラスチックフィルムのような薄い導電性層を光透過性基板上にコーティングすることにより便利に達成されうる。本発明の一つの形では有機ELデバイスは Gurnee 等によるアメリカ国特許第 3172862 号、Gurnee のアメリカ国特許第 3173050 号、Dresner の「Double Injection Electroluminescence in Anthracene」、RCA Review, Volume 30, page 322-334, 1969 及び Dresner のアメリカ国特許第 3710167 号に開示されているガラス板上にコートされた酸化錫又はインジウム錫酸化物で形成された光透過性陽極を含む歴史的な実践を追従することが可能である。どのような光透過性ポリマーフィルムでも基板として用いられうる一方で Gillison のアメリカ国特許第 2733367 号及び Swindellis のアメリカ国特許第 2941104 号はこの目的に対して特に選択されたポリマーフィルムを開示している。

【0052】ここで用いた「光透過性」という用語は問題の層又は素子はそれが受けた少なくとも一つの波長の光の、好ましくは少なくとも  $100\text{ nm}$  周期にわたり  $50$  パーセントより多くを透過することを単に意味する。鏡映 (散乱されない) 及び拡散 (散乱された) された放射光の両者は望ましいデバイス出力であるので、半透明及び透明の両者、又は実質的に透過性の材料は有用である。たいていの場合には有機ELデバイスの光透過層又は要素は無色又は中間的な光学的濃度を示し一すなわち他と比べて一つの波長範囲内の光の顕著に高い吸収がない。しかしながら無論光透過電極支持体又は別の重畠されたフィルム又は要素は所望ならば放射トリミングフィルターとして作用するようにそれらの光吸収特性を設計しうる。そのような電極の構造は例えば Fleming のアメリカ国特許第 4035686 号に開示される。波長に近似した厚さ、又は受けられた光の波長の倍数に製

造された電極の光透過導電性層は干渉フィルターのように振る舞う。

【0053】歴史的な実践に反して一つの好ましい形では本発明の有機ELデバイスは陽極よりもむしろ陰極を介して光を放射する。これはそれが光透過性及びそれが実際好ましくは本発明のこの形で光に対して不透明であるなどの要求の陽極をも軽減する。不透明な陽極は陽極構造に対して適切に高い仕事関数を有するどのような金属又は金属の組み合わせでも形成されうる。好ましい陽極金属は4電子ボルト(eV)より大きな仕事関数を有する。適切な陽極金属は以下に示す高い(>4eV)仕事関数の金属の中から選択されうる。不透明な陽極は支持体上の不透明金属層又は別の金属泊又はシートで形成されうる。

【0054】本発明の有機ELデバイスはこれまでこの目的に有用だと教示されたどのような高い又は低い仕事関数の金属を含むどのような金属で構成された陽極をも用いうる。予期されない製造、性能、安定性の利点は低い仕事関数の金属と少なくとも一つの他の金属との組み合わせの陽極を形成することにより実現されてきた。更なる開示についてはTang及びVan Slykeのアメリカ国特許第4885211号を参照し、この開示はここに参考として引用する。

【0055】図4に有機ELデバイスを駆動するのに適したAC波形の概略図を示す。AC周期の順部分ではホール注入有機層に隣接するホール注入電極は電子移動又はルミネセンス層に隣接する電子注入電極に関してV<sub>f</sub>ボルトの正の電圧にバイアスされる。順部分は期間t<sub>f</sub>に対して維持される。この期間の終わりで負の電圧V<sub>r</sub>ボルトが電子注入電極に関してホール注入電極に印加される。波形のこの逆部分は周期t<sub>r</sub>に対して維持される。この波形の繰り返しは有機ELに対するAC駆動を構成する。

【0056】AC波形の特性は順部分ではそれぞれの電極からのELデバイスを介する導電性電流と観測可能なエレクトロルミネセンスを生ずるホールと電子の注入がある。波形の逆部分ではそれぞれの電極からの有機層内へのホール又は電子のどちらの注入も見られず、故に導電性電流と観測できるエレクトロルミネセンスは認められない。

【0057】本発明によれば有機EL動作に対する波形は順及び逆部分での非対称電位を有する。図4を参照するに好ましいAC駆動方式はV<sub>r</sub>はV<sub>f</sub>と等しいか又はより大きい波形を有する。V<sub>f</sub>はELデバイスを介して導電性電流の強度を決め、故にその光出力パワーを決める。V<sub>r</sub>はELデバイスにより維持されることが可能な絶縁破壊電圧を越えないかなる長さをも仮定しうる。絶縁破壊電界強度が一般に5E+6ボルト/cmより大きくなることを考えるとV<sub>r</sub>は典型的な2000オングストロームELデバイス似たいて10ボルトくら

いであり得る。V<sub>r</sub>の好ましい範囲はV<sub>f</sub> ≤ V<sub>r</sub> < (E \* d)であり、ここでEbは有機ELデバイスの絶縁破壊電界であり、dは有機層の全厚さである。

【0058】有機EL動作に対する波形はAC波形の順及び逆部分に対する等しくない持続時間をまた有する。逆部分に対するデューティサイクルt<sub>r</sub> / (t<sub>f</sub> + t<sub>r</sub>)は順部分に対するデューティサイクルt<sub>f</sub> / (t<sub>f</sub> + t<sub>r</sub>)に比べて顕著に小さくしうる。本発明によればELデバイスは順バイアスに比べて比較的短い期間の逆バイアスに維持される。この逆周期はELデバイスの破局的誤動作を防止するためにだけに必要とされる故にこの周期をできるだけ短く保つことが望ましく、それによりAC周期の大部分がEL発生用の順部分に割り当てられうる。最小のt<sub>r</sub>は少なくとも0.001\*t<sub>f</sub>でなければならない。

【0059】AC放射ビーム径の周波数は10Hzから10<sup>6</sup>Hzの範囲でなければならない。10Hz以下では光発生は間欠的になり一般の表示応用に向かなくなる。10<sup>6</sup>Hz以上ではELデバイスの応答は駆動波形に追従し得なくなる。

【0060】

【実施例】

例1

有機ELデバイスはアメリカ国特許第4720432号の例1により構成された。

デバイス構成は以下の通り：

I TO/CuPc (350オングストローム) / TTB (350オングストローム) / Alq (600オングストローム) / MgAg

TTBはアメリカ国特許第4720432号のCO-1としてATA-7及びAlqと同一である。ELデバイスはEL電極に1000ヘルツ周波数の一定の電流のAC電源を印加することにより励起する。EL光出力は光セルで連続的にモニターされた。電流は20mA/cm<sup>2</sup>であり、電圧は約7ボルト(RMS)であった。約25カンデラ/平方メーターの有効な光レベルが4000時間以上維持された。AC駆動電圧はこの期間にわたって比較的安定(<1ボルト上昇)である。破局的誤動作は生じなかった。

【0061】例2 (制御例)

実施例1で用いられたのと同じ標準デバイスがDC電源の下で駆動された。電流は20mA/cm<sup>2</sup>で一定に維持された。初期電圧は8ボルトであった。このDC励起の下で初期光出力は実施例1で記載されたELデバイスと約同じであったが、デバイスは短絡を生じ、約150時間で破局的な誤動作を生じた。DC駆動電圧はまたこの周期中に8ボルトから11.5ボルトにより急激に上昇した。

【0062】例3

多数の類似の構成のELデバイスがAC及びDC励起の

下でテストされた。DC励起ELデバイスは2000時間内に破局的なモードで誤動作し、よりしばしば最初の2、300時間で誤動作した。AC励起されたELデバイスはほとんど常に10000時間を越える寿命テスト中に破局的な誤動作を被らずに連続的に動作を維持した。

【0063】本発明は特定の例を参照して詳細に説明されたが、変形及び改良は本発明の精神と視野内で有効であるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】ELデバイスの概略図である。

【図2】ELデバイスの概略図である。

【図3】ELデバイスの概略図である。

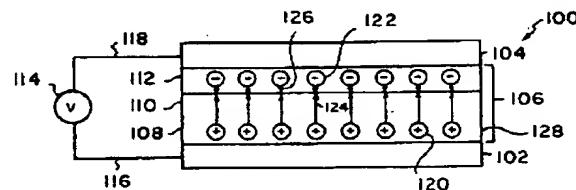
【図4】本発明によるAC駆動電圧波形を示す図である。

【符号の説明】

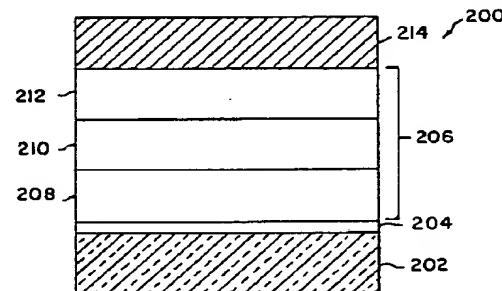
100 ELデバイス

- 102 陽極
- 104 陰極
- 106 有機ルミネンス媒体
- 108、110、112 挿入層
- 114 外部電源
- 116、118 導体
- 120 下部有機層
- 122 上部有機層
- 124 ホール
- 126 電子
- 128 縁
- 200 エレクトロルミネンスデバイス
- 202 透明電極
- 204、302 陽極
- 206、300、306 有機ルミネンス媒体
- 208、210、212、308、310、312 層
- 214、314 陰極

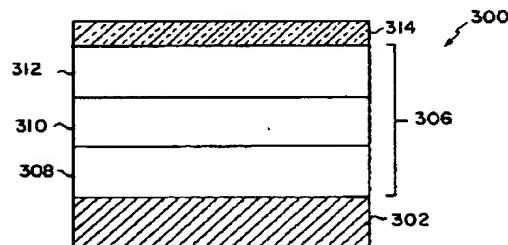
【図1】



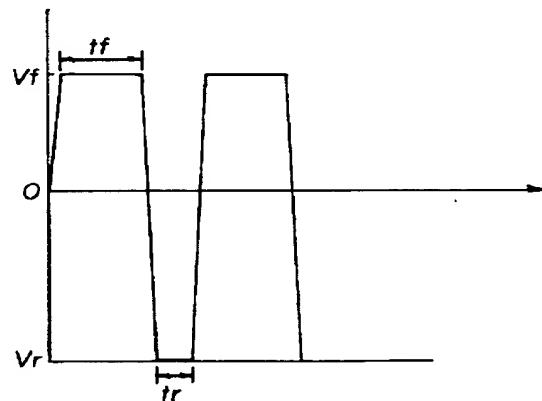
【図2】



【図3】



【図4】



# Organic electroluminescent devices with improved stability

S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang

Imaging Research and Advanced Development, Eastman Kodak Company, Rochester, New York 14650-2110

(Received 10 June 1996; accepted for publication 11 August 1996)

Highly stable organic electroluminescent devices based on vapor-deposited Alq thin films have been achieved. The improvement in stability is derived from several factors including: (1) a multilayer thin-film structure with a CuPc stabilized hole-injection contact, (2) a hole-transport diamine layer using a naphthyl-substituted benzidine derivative, and (3) an ac drive wave form. These emissive devices have shown an operational half-lifetime of about 4000 h from an initial luminance of 510 cd/m<sup>2</sup>. © 1996 American Institute of Physics. [S0003-6951(96)01141-2]

Organic electroluminescent (EL) devices are of considerable interest in various display applications because of their high efficiency and colors. Using multilayer structures,<sup>1</sup> doped emitting layers,<sup>2</sup> novel transport and luminescent materials<sup>3,4</sup> including polymers,<sup>5-7</sup> and efficient injection contacts,<sup>8,9</sup> these organic-based devices can be operated with a dc voltage as low as a few volts and provide luminous efficiencies greater than 1 lm/W over a wide spectral range.<sup>10-12</sup> To be practical, it is also necessary to demonstrate that these devices have sufficient reliability. However, most organic EL devices reported so far have a short operational lifetime, ranging from a few hours to several hundred hours. This instability has been attributed to the deterioration of the organic as well as the electrode layers<sup>13</sup> and is highly dependent on the device configuration.<sup>14</sup> Indeed, by using a new EL configuration with a doped hole-transport layer as the emitter, significantly improved stability (half-life about 3600 h) has been obtained recently.<sup>15</sup> We will show that excellent stability can also be produced with an Alq-based emitter using a combination of novel device features and a suitable ac drive scheme.

The organic EL device structure is shown in Fig. 1. The emitting layer was Alq and the hole transport layer was NPB. An additional layer, CuPc, was inserted between the NPB layer and the indium-tin-oxide (ITO) electrode, which was typically 300 Å thick with a sheet resistance of about 100 Ω/sq. Prior to the organic deposition, the ITO coated glass plate was thoroughly cleaned by scrubbing, sonication, vapor degreasing, and irradiation in a UV-ozone chamber.

All organic layers were prepared in a vacuum chamber (about 10<sup>-5</sup> Torr) by vapor deposition using resistively heated tantalum boats. Typically, the deposition rate was 4 Å/s and the substrate to evaporant source distance was about 30 cm. After the deposition of the organic layers and without a vacuum break, the Mg:Ag(10:1) electrode was deposited on top of the organic layers using separately controlled sources. The deposition rate for Mg and Ag was typically 10 and 1 Å/s, respectively. The active area of the EL device, defined by the overlap of the ITO and the Mg:Ag electrodes, was 0.1 cm<sup>2</sup>. The EL device was completed with encapsulation in a dry argon glove box.

The EL luminance and chromaticity values were measured using a Photo Research PR650 spectrophotometer. A dc voltage or current source was used to trace the current-voltage characteristics. For the operational stability test, the

constant current source was modified to include a constant reverse voltage component in its temporal wave form. This excitation was equivalent to an asymmetric ac power source. In the forward half-cycle, a constant current source was impressed on the EL device, whereas in the reverse cycle a constant voltage was applied. The light output and the forward bias voltage were monitored continuously throughout the stability test.

The initial luminance-current-voltage (*L*-*I*-*V*) and the corresponding *L*-*I* characteristics of an EL device prior to the stability test are plotted in Fig. 2. The EL performance parameters derived from these plots and spectral measurements plots are as follows: the luminous efficiency (about 2.8 cd/A) is relatively constant at high current densities; the luminous power efficiency has a maximum value of 0.73 l/W at about 9.5 V; the emission spectrum peaks at 528 nm and is independent of luminance (or current) levels.

Figure 3 shows the operational stability of the same EL device. The test conditions are as follows: 40 mA/cm<sup>2</sup> constant current in the forward bias cycle and -14 V in the reverse bias cycle, 1 kHz square wave, and 50% duty cycle. As the injected current in the reverse bias cycle is negligibly small, light emission is observed only in the forward bias cycle. The time-averaged injected current density is, therefore, 20 mA/cm<sup>2</sup> under this ac voltage excitation, which produces an initial luminance of 510 cd/m<sup>2</sup>.

The aging behavior of the EL device may be divided into

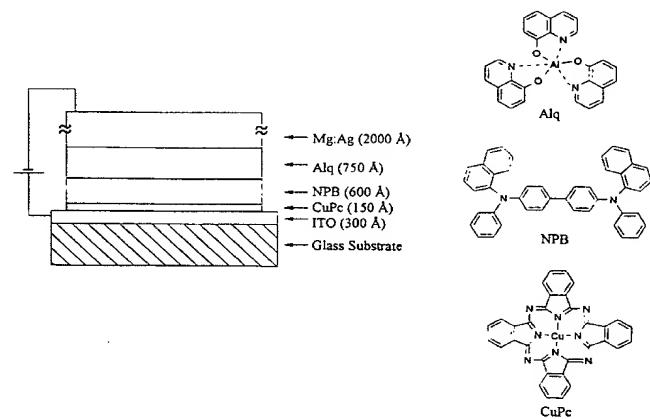


FIG. 1. EL device configuration and molecular structures.

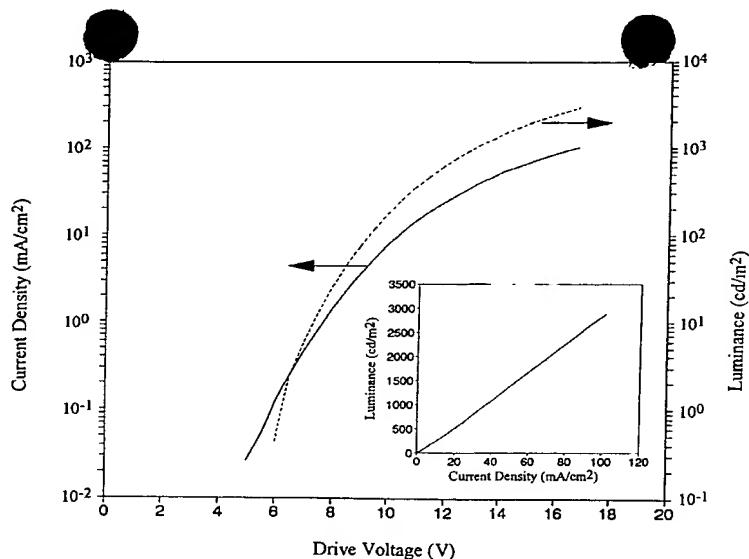


FIG. 2. Luminance-current-voltage characteristics of the EL device. The inset shows the luminance vs forward bias current.

two regimes. In the first 50 h, the efficiency of the device steadily improves with operation. That is, the luminance output actually increases by about 10% under this constant current drive. Concomitantly, the forward bias voltage (at 40 mA/cm<sup>2</sup>) decreases slightly from 12.8 to 12.5 V. After this "forming" period, the luminance output steadily decreases with time at a rate of about 0.15 cd/m<sup>2</sup> per hour for the first few hundred hours. The luminance decay rate becomes progressively slower with continuous operation and beyond 2000 h it is reduced to less than 0.075 cd/m<sup>2</sup> per hour. The forward drive voltage remains relatively constant, rising by only about 0.5 V after the initial forming period. The mean time to half-brightness (or half-life) is about 4000–5000 h from an initial luminance of 510 cd/m<sup>2</sup>, as can be extrapolated from Fig. 3.

We have tested similar EL devices under various injection current conditions. It was generally found that the luminance decay rate is directly proportional to the injection current density. This behavior means that the luminance degradation is coulombic, and that the degradation event re-

sulting from charge injection is cumulative and irreversible. Given this decay dependence on the injection current, one can project (from the stability data shown in Fig. 3) a significantly longer half-life for the EL device operating at a lower current density and vice versa. The useful life of the EL device can be further extended by increasing the luminance efficiency using a doped Alq emitter.<sup>2</sup>

The improvement in operational stability in the organic EL device reported here may be attributed to the combination of (1) a novel device configuration including the use of a new hole-transport material and a modified hole-injection contact, and (2) an ac drive wave form providing a reverse bias component.

The new hole-transport material, NPB, is a benzidine with naphthyl substituents. In cyclic voltammetry measurements, the oxidation of the neutral NPB molecule and the reduction of the NPB<sup>+</sup> cation is completely reversible. In addition, due to the resonance stabilization effect, the doubly charged NPB<sup>++</sup> cation is similarly reversible in the oxidation/reduction cycle. This solution property assures that

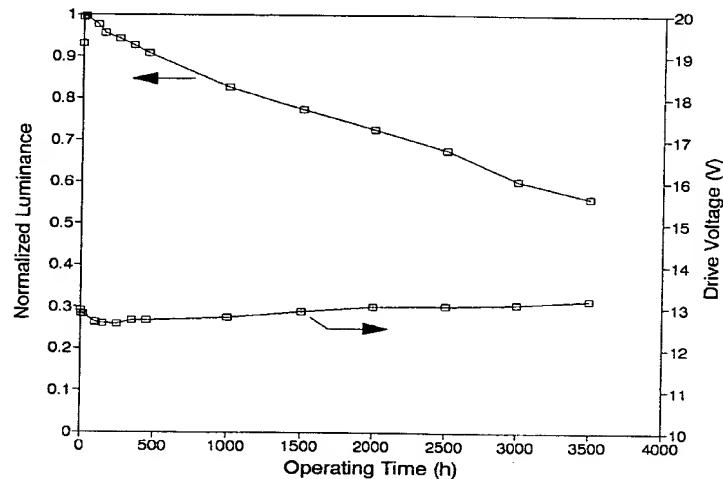


FIG. 3. Operational stability of the EL device driven at a constant current of 20 mA/cm<sup>2</sup> with an ac wave form. The initial time-averaged luminance is 510 cd/m<sup>2</sup>.

these radical cation species are equally stable in solid films such as the hole-transport layer used in the EL device. The naphthyl substituents incorporated in the NPB molecule are intended to improve the thermal stability of the hole-transport layer. Among the layers, the hole-transport layer has the lowest thermal tolerance because of the generally low glass transition temperature of the amine class of materials. The bulky naphthyl moiety in the NPB molecule provides a more rigid structure by hindering the rotational motion of the naphthyl groups about the N-C bonds. As a result, the glass transition temperature of NPB (95 °C) is substantially higher than that of other benzidine derivatives. For comparison, when the naphthyl group is replaced by the less bulky *m*-methylphenyl, as in the TAD molecule that is commonly used in organic EL devices, the glass transition temperature is reduced to 65 °C. With suitable encapsulation, EL devices with a NPB transport layer can withstand storage temperature up to 95 °C for over 100 h without any significant degradation in the device performance.

Another device modification was to form on the ITO surface a thin layer of CuPc prior to deposition of the NPB layer. The inclusion of this layer has only a modest effect on the efficiency of the device as long as the CuPc layer is sufficiently thin, that is <200 Å. The benefit of the CuPc layer is that the forward bias voltage either remains relatively stable or rises very slowly under constant current excitation. Without the CuPc layer, the bias voltage has the tendency to increase steadily, leading eventually to a dielectric breakdown in the device. This instability may be attributed to a number of factors, including the formation of deep carrier traps in the bulk and interface degradation. The observed advantage of CuPc on ITO implies that an injection barrier at the ITO/NPB interface is formed during operation. This may result from a mismatch between the work function of ITO (4.7 eV) and the ionization potential of NPB (5.1 eV).<sup>16</sup> The ITO/CuPc barrier is lower because of the lower ionization potential of CuPc (4.7 eV) relative to NPB.<sup>16</sup> This lowering of the interfacial barrier understandably can affect the injection efficiency, but its effect on the operational stability is less clear. In a stable EL device, the barrier parameters should be unaffected by the coulombic charges injected from the electrode. The bias instability, therefore, means that there is a net increase or accumulation of positive space charges near the ITO contact as a result of hole injection from this electrode. In a recent work,<sup>14</sup> Adachi *et al.* have examined a series of hole-transport materials belonging to the benzidine class and reported that the durability of their EL devices can be correlated with the ionization potential of the hole-transport molecules. They noted that the stability is inversely related to the energy barrier of the hole-injecting contact. Our result of enhanced stability using a low-barrier ITO/CuPc injecting contact may add support to their observation. However, within the same class of hole-transport materials such as the benzidines, we have not observed a significant correlation between the device stability and ionization potentials as reported by Adachi *et al.* We suspect that other ef-

fects, such as the difference in adhesion strength between NPB and CuPc on ITO, may very well play a role.

Even with an improved ITO/CuPc hole-injecting contact, bias instability may still persist in dc operation. It was found that this instability can be further reduced using an ac excitation scheme, which provides a reverse bias voltage component in the temporal wave form. This reverse bias presumably is effective in preventing a buildup of trapped space charges in the organic layers accumulated during the current flow in the forward cycle by "detrapping" them during the reverse cycle. This ac stabilization effect is relatively independent of the frequency of the drive wave form, but the amplitude needed for the reverse bias should be as large as the forward bias. Another effect that the reverse bias may have is to cause the "burn out" of any localized conducting filaments that might be connecting the two parallel electrodes in the thin-film EL device structure. The reverse bias voltage is considered more effective in removing these defects because the reverse bias current is not shunted by the EL diode as in the case of forward bias.

In conclusion, we have demonstrated a highly stable organic EL device based on thin-film Alq. Operating with an initial luminance of 510 cd/m<sup>2</sup>, the half-lifetime is about 4000 h and is achieved by using a multilayer device structure with a CuPc-stabilized hole-injection contact and a naphthyl-substituted benzidine derivative as the hole-transport layer. With an ac drive wave form, the problem of space-charge accumulation in the EL layers has been alleviated. As a result, the bias voltage is stabilized during EL operation.

The authors acknowledge the assistance of Dustin Comfort and Loan Nguyen in the fabrication of EL devices.

- 1 C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- 2 C. W. Tang, S. A. Van Slyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **65**, 3610 (1989).
- 3 S. Saito, T. Tsutsui, M. Era, N. Takada, E. Aminaka, and T. Wakimoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **253**, 417 (1994).
- 4 C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, and T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3853 (1995).
- 5 J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. H. Holmes, *Nature (London)* **347**, 539 (1990).
- 6 D. Braun, E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, and A. H. J. Venhuizen, *Synth. Met.* **66**, 75 (1994).
- 7 D. R. Baigent, N. C. Greenham, J. Gruner, R. N. Marks, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Synth. Met.* **67**, 3 (1994).
- 8 Y. Yang, E. Westerweel, C. Zhang, P. Smith, and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **77**, 694 (1995).
- 9 T. Wakimoto *et al.*, Technical Digest, Int. Symposium on Inorganic and Organic Electroluminescence, p. 77, (1994).
- 10 Y. Shirota *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 807 (1994).
- 11 H. Tokailin, H. Higashi, C. Hosokawa, and T. Kusumoto, *Proc. SPIE* **1910**, 38 (1993).
- 12 T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, Y. Hamada, and K. Shibata, Extended Abstracts, The 41st Spring Meeting of The Japanese Society of Physics and Related Societies, 28p-N-2 (1994).
- 13 P. E. Burrows, F. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2922 (1992).
- 14 C. Adachi, K. Nagai, and N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2679 (1995).
- 15 Y. Hamada, T. Sano, K. Shibata, and K. Kuroki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1** **34**, L824 (1995).
- 16 S. T. Lee and C. W. Tang, unpublished data from ultraviolet photoemission spectroscopy measurements.